

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-017307

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

D01F 6/04  
B01D 39/00  
B01D 39/14  
D06M 10/00  
H01G 7/02

(21)Application number : 04-169081

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1992

(72)Inventor : TANI YATSUHIRO  
TOKUDA SEIJI

## (54) POLYOLEFIN SPLIT FIBER MADE TO BE ELECTRET PROPERTY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyolefin-based split fiber filter made to be an electret, containing a phase structure having small molecular mobility and exhibiting excellent charge-retainability at initial stage and over a long period.

CONSTITUTION: The objective polyolefin-based split fiber filter made to be an electret contains  $\geq 20\%$  (based on the total component phase) of a component phase having a spin-lattice relaxation time of a CH<sub>2</sub> carbon nucleus (T<sub>1</sub>) of 1-10sec measured by a solid high-resolution pulse <sup>13</sup>C-NMR. The presence of an intermediate phase having a small molecular mobility is effective in increasing the particle removing efficiency at the initial stage as well as for a long period after the formation of an electret and giving an electret filter having excellent charge retainability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2953546

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(1) JP, 6-17307, A

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-17307

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/04	E	7199-3B		
B 0 1 D 39/00	A			
39/14	E			
D 0 6 M 10/00		7199-3B	D 0 6 M 10/ 00	L
			審査請求 未請求 請求項の数 1(全 9 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-169081

(22)出願日 平成4年(1992)6月26日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 谷 八紘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 徳田 省二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 エレクトレット化ポリオレフィン系スプリット繊維

(57)【要約】

【目的】 分子運動性の小さな相構造を有する、初期および長期にわたって電荷保持性に優れたポリオレフィン系エレクトレット化スプリット繊維フィルターを得る。

【構成】 固体高分解能パルス法<sup>13</sup>C-NMRによるC H<sub>2</sub>基炭素核のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)が1秒から10秒である成分相を、全成分相中に少なくとも20%含まれてなるポリオレフィン系エレクトレット化スプリット繊維フィルター。

【効果】 分子運動性の小さな中間相を有することで、エレクトレット化後の初期および長期の粒子除去効率が高く、電荷保持性に優れたポリオレフィン系スプリット繊維からなるエレクトレットフィルターを得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エレクトレット化ポリオレフィン系スブリット繊維であって、該ポリオレフィン系スブリット繊維が、固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が、全成分相中に少なくとも20%含まれてなる相構造を有することを特徴とするエレクトレット化ポリオレフィン系スブリット繊維。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クリーンルーム用フィルター、ビル空調用フィルター、掃除機用フィルター、空気清浄機用フィルター、エアコン用フィルター、OA機器用フィルターなどに用いることのできる電荷保持性に優れたエレクトレット化ポリオレフィン系スブリット繊維及び該繊維を用いたエレクトレットフィルターに関する。

【0002】

【従来技術】高い表面電荷密度を有するポリオレフィン(例えばポリプロピレン)エレクトレットは、特開昭63-151326号公報、特開平1-287914号公報では分子量分布の小さなポリプロピレンに安定剤を添加する方法が提案されている。これらいずれも長時間にわたり電荷を安定に保持することを特徴としたエレクトレット材料とされているが、エレクトレットフィルターとして使用する場合には、初期の粒子除去効率が低いとか、耐熱性が不十分という点で必ずしも満足するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】エレクトレットにおける電荷保持性がポリマーの分子運動性に関するものと考え、鋭意検討した結果、ポリプロピレンの分子運動性の大きさを固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRにおける $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )によって規定すると、従来品にあっては極めて小さい緩和時間が観測され、分子運動性の大きな相構造を有し、従って室温以上の温度でエレクトレットの電荷保持性が悪く、初期と長期にわたって粒子除去効率が低いという問題が判った。本発明はかかる問題を解決した、つまりオレフィンの分子運動性をおさえた相構造を有する電荷保持性の優れたエレクトレット化ポリオレフィン系スブリット繊維及びエレクトレットフィルターを提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が全成分相中に少なくとも20%含まれてなる相構造を有するポリオレフィン系スブリット繊維をエレクトレット化して得られるエレクトレット化ポリオレフィン系ス

ブリット繊維及び該繊維を用いたエレクトレットフィルターに関する。本発明におけるパルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRにおける $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定とは、ポリマー固体の一定磁場中で電磁波をかけた状態から、次にそれを取り除いた後のボルツマン平衡状態にもどろうとする時の磁化された成分の緩和現象から、微細構造におけるポリマーの分子運動性を調べるための相構造分析手段である。この分析手段によると、炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が大きい程、ポリマーの分子運動性は小さく、反対にスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が小さい程、ポリマーの分子運動性は大きいのである。

【0005】本発明者らは、各種のポリオレフィン材料について固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる相構造解析を行った結果、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の分布をとると、いずれの材料においても0.5秒未満のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相と、0.5~10秒のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相、および10秒以上のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相の3成分相に分けられることが判った。そして、0.5秒未満のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相がランダムなコンフォメーションをとる非晶相であり、10秒以上のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相が規則正しいコンフォメーションをとる結晶相であることはすでに知られていたが、0.5~10秒のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相が非晶相と結晶相とはことなる凝集状態を持つ相として存在し、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が大きくなる程、またその成分相の量が大きくなる程、ポリオレフィンエレクトレットの電荷保持性が優れるということを見出したのである。

【0006】本発明において、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が成分相中(該緩和時間が0.1秒以上の総成分相中)に少なくとも20%含まれてなることが重要であり、この量が20%未満であると初期のエレクトレット化効率が低くエレクトレット化後の電荷保持性が好ましくないのである。加えて、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が10秒より近い方が優れた電荷保持性のエレクトレットとなるのである。本発明者らはスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相を、非晶相と結晶相の中間に存在する相ということから中間相と記す。本発明において、この中間相エレクトレットの電荷保持性にどのような機構で関与しているか、今のところ明確に判っていない。加えてエレクトレットの表面電荷密度の値が $1\text{ cm}^2$ あたり+1ナノクーロンのオーダーであることから、かかる電荷のトラップサイトの密度では高精度にそのトラップサイトの構造を解明することも容易ではない。かかる相構造を有するエレクトレットを得るためには、次に例示する樹脂改質剤、抗酸化剤、重金属

不活性剤、光安定剤や滑剤などの添加剤を1種または数種混合し、その総添加量が0.5～5%のポリオレフィン樹脂をTダイ法やインフレーション法で成膜してキャストフィルムを作製し、次いで多段熱延伸をすることによって達成される。本発明において多段熱延伸とは二段、より好ましくは三段以上であり、延伸倍率はキャストフィルムの複屈折率の大きさにより異なるが6～10倍が好ましい範囲である。これらの条件で熱延伸を行うと、添加された添加物の周辺に生じると推定される中間相が高度に配向した分子鎖に囲まれることによって緩和時間の大きい安定な中間相として存在することになると推測される。

【0007】本発明でいうポリオレフィンとはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル1-ペンテン、ポリ-3-メチル-1-ブテン等をいい、好ましくはポリプロピレンである。

【0008】本発明におけるポリプロピレンに添加する添加剤は、その融点が100℃以上、より好ましくは120℃以上であることが重要である。いかなる理由で添加剤の融点がポリプロピレンの中間相の形成に寄与しているかは定かでない。しかし、ポリプロピレンの熔融状態からの結晶化過程を考えると、たとえば示差熱分解器で測定される結晶化開始温度はおおよそ120℃あたりにあるが、熔融状態からの冷却速度がより速いとポリプロピレンの熔融体の過冷却度も増すことになり、結晶化開始温度は120℃より一層下がるだろう。100℃以上の融点を有する添加剤のみポリプロピレンの中間相の形成に作用するという事は、ポリプロピレンの結晶化が開始する前に添加剤の分子運動が固定化されていることが重要であると考えられる。

【0009】本発明で用いることのできる添加剤にはリン酸ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ナトリウム、ソディウム2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフェートのごとき樹脂改質剤や、トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(2'-メイツ-4'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、エチリデンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス-(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホス

ファイトのごとき抗酸化剤や、3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、デカンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジドのごとき重金属不活性剤や、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2*N*-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル/ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル(混合)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートのごとき光安定剤やリチウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム等の脂肪酸塩の金属セッケン、ステアリン酸、セバチン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、カルナウバワックス等の天然ワックス、酸化珪素、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ、カオリン等の無機粉体等の滑剤が挙げられる。これら添加剤のうち、より好ましい添加剤としてリン酸ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ナトリウム、ソディウム2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル/ $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエチル(混合)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートが挙げられる。本発明におけるポリプロピレンに添加する添加剤はポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリ-3-メチル-1-ブテン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等のポリプロピレンよりも融点の高い高分子化合物も好ましい添加剤として挙げられる。

【0010】本発明において、上述の添加剤の総添加量は、添加剤の種類によっても異なるが0.5%から5%の範囲である場合、中間相の相形成に効果的である。

【0011】本発明において多段熱延伸の方法には、速度差をつけた熱ロール間での延伸、速度差をつけた熱ロール間での熱板上加熱延伸、レーザーや遠赤外線加熱による延伸、熱板エッジでの熱延伸、加熱ピンでの熱延伸等があり、これらの単一あるいは複合により、連続的に多段に熱延伸する手段が挙げられる。本発明における多段熱延伸の熱ロール、熱板、加熱ピン等の表面は鏡面、粗面いずれでも構わないが、フィルムのスプリット性を



向上させるには粗面が好ましい。本発明においてスプリット繊維とは一軸熱延伸フィルムを延伸方向に微細に割った繊維であり、連続繊維であっても不連続繊維であっても構わない。またスプリット繊維の巾は数 $\mu\text{m}$ から数 $100\mu\text{m}$ であり、その分布は特に限定するものではないが、好ましい範囲を例示すると $20\mu\text{m}$ 未満の繊維が $20\%$ 以上、 $20\sim40\mu\text{m}$ 未満の繊維が $30\%$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以上の繊維が $30\%$ 以上が挙げられる。ここで $20\mu\text{m}$ 未満の細い繊維と $40\mu\text{m}$ 以上の太い繊維の含有率が特に重要である。本発明において、ポリプロピレンの繊維をエレクトレット化する方法は、ポリプロピレンの繊維の成型前でも後でもいずれでもよく、具体的なエレクトレット化の方法にはコロナ放電による荷電、電子線照射による荷電、高電界下での荷電などが挙げられる。本発明においてスプリット繊維をつくる方法としてはヤスリ、針、刃を植え込んだロールを高速で回転させ、一軸熱延伸フィルムを傷つけ、あるいは切り目を入れ微細に割る手法が挙げられる。本発明において得られるエレクトレット化ポリオレフィン系スプリット繊維はカーディング加工による不織布状にシート化され、次いでニードルパンチ加工あるいは熱エンボスカレンダー加工によってエレクトレットフィルターとなる。本発明のエレクトレットフィルターは単一材として用いることができるが、必要によってはネット、不織布、織布などと貼り合わせて用いることもできる。

【0012】

【各種測定法】エレクトレットフィルターの粒子除去効率は、 $0.3\mu\text{m}$ のNaCl粒子を用いてフィルター通過風速 $5.3\text{cm}/\text{秒}$ において、フィルターの上、下流側の粒子濃度をそれぞれレーザーパーティクルカウンター（リオン製、KC-14）で測定し、上流側の粒子濃度から下流側の粒子濃度を減じた値を上流側の粒子濃度で除した値の百分率で示した。エレクトレットフィルターの圧力損失はフィルターの上、下流の圧損差をマノスタージェで測定した。図1に粒子除去効率測定用の装置を示す。エレクトレット化された一軸熱延伸フィルムの表面電位は表面電位計（川口電気製、S-01）で $8\text{cm}^2$ の面積にわたって表面電位分布を測定し、その値を算術平均して求めた。エレクトレットフィルターの繊維幅は光学顕微鏡により任意に選んだ $100$ 本のスプリット繊維の幅を測定その本数から求めた。エレクトレットフィルターの表面電荷密度は、粒子除去効率の値より\*

$$\eta_{in} = \left[ \frac{\pi}{2} \times \left( \frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + 2} \right) \times \left( \frac{C_n \times d_p^2 \times \rho^2}{\epsilon_0 \times \mu \times d_r \times u} \right)^{1/3} \right]$$

ここで、

$C_n$ ：カニンガムの補正係数

$q$ ：粒子帯電量

$\rho$ ：表面電荷密度

\* 次の原理によって推算することができる。エレクトレット繊維フィルターの場合、粒子の支配的捕集機構は静電気力であり、したがってフィルターの粒子除去効率は次式で近似される。

【0013】

【数1】

$$E_t = E_e$$

上記数1において、

$E_t$ ：フィルターの粒子除去効率

10  $E_e$ ：静電気力による粒子除去効率

数1は対数透過則より、次式で与えられる。

【0014】

【数2】

$$\ln(1 - E_t) = K \times \eta_e$$

【0015】

【数3】

$$K = \frac{-4 \times \alpha \times L}{\pi \times (1 - \alpha) \times d_r}$$

数2、数3において、

$\eta_e$ ：静電気力に寄因する単繊維捕集効率

$\alpha$ ：充填率

$L$ ：厚さ

$d_r$ ：繊維径

ところで静電気力に寄因する単繊維捕集効率はクーロン力と誘起力にわけて次式で与えられる。

【0016】

【数4】

$$\eta_e = \eta_c + \eta_{in}$$

数4において、

$\eta_c$ ：クーロン力に寄因する単繊維捕集効率

$\eta_{in}$ ：誘起力に寄因する単繊維捕集効率

さらに、 $\eta_c$ 、 $\eta_{in}$ は次式で与えられる。

【0017】

【数5】

$$\eta_c = \frac{C_n \times q \times \rho}{3 \times \epsilon_0 \times \mu \times d_p \times u}$$

【0018】

【数6】

$$\eta_{in} = \left[ \frac{\pi}{2} \times \left( \frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + 2} \right) \times \left( \frac{C_n \times d_p^2 \times \rho^2}{\epsilon_0 \times \mu \times d_r \times u} \right)^{1/3} \right]$$

$\mu$ ：空気の粘度

$\epsilon_0$ ：真空の誘電率

$\epsilon_p$ ：粒子の誘電率

50  $u$ ：濾過速度

d<sub>0</sub> : 粒子の直径

つまり、無帯電粒子に対する誘起力の寄与と帯電粒子に対するクーロン力の寄与を考慮すると、 $\eta_0$ は誘起力に寄与する単繊維捕集効率と、1個帯電粒子に働くクーロン力に寄与する単繊維捕集効率からn個帯電粒子に働く\*

\* クーロンに寄与する単繊維捕集効率までの和である次式で示される。

【0019】

【数7】

$$\exp(K \times \eta_0) = N_0 \times \exp(K \times \eta_{in}) + \sum_{i=1}^n \{N_i \times \exp(K \times \eta_{ci})\}$$

$\eta_{ci}$  : i個の電荷を持つ帯電粒子に対して働くクーロンに寄与する単繊維捕集効率

$N_i$  : i個の電荷を持つ帯電粒子の分率

実施されたフィルターの粒子除去効率と数2~6を用いて、数7の左辺と右辺が等しくなるような表面電荷密度 $\rho$ をコンピュータ処理により求めることによって、そのフィルターを構成する繊維の表面電荷密度を推算することができる。電荷保持性の評価は、エレクトレット化1日後の粒子除去効率( $E_0$ )より推算した表面電荷密度( $\rho_0$ )に対する、40℃で24時間熱処理後の粒子除去効率( $E_1$ )より推算した表面電荷密度( $\rho_1$ )から、次式を用いて計算した。

【0020】

【数8】

$$\text{電荷保持率 (\%)} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \times 100$$

固体高分解能パルス法<sup>13</sup>C-NMRの測定は、バリアン社XL-300(<sup>13</sup>C: 75.5 MHz)を用い、CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) 法により行った。スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定にはTorchiaの開発したパルス系列を用いた。このパルス系列は2つの部分からなり、第一系列ではCPで得られた<sup>13</sup>C磁化を+Z方向に倒して適当な待ち時間を設定し、その後の緩和を観測する。第二系列ではその磁化を-Z方向に倒して以下同様の観測をする。したがって得られるスペクトルは両系列で得られた差としてあらわれる。上述の待ち時間を何段階か変化させると、その待ち時間に対応したスペクトルが得られる。図2、3にはこのように待ち時間を変化させて測定したスペクトルの一例を示した。これらのスペクトルにおけるCH<sub>2</sub>基の積分強度を待ち時間に対してプロットすると図4のような緩和曲線が得られる。観測に供した試料が種々のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有するn個の相成分から構成されている多成分系ならば、緩和曲線は次式で示される。

【0021】

【数9】

$$\langle X_0 \rangle_j = \sum_{i=1}^n \{A_i \times \exp(-t/T_{1i})\}$$

ここで、

$\langle X_0 \rangle_j$  : j番目のデータ(スペクトル)の積分強度

n : 成分数

$A_i$  : i番目の成分の積分強度

t : 待ち時間

$T_{1i}$  : i番目の成分のスピン-格子緩和時間

したがってn、 $A_i$ 、 $T_{1i}$ を決定するために、待ち時間と積分強度のプロットをシンプレックス法による非線型最適化を行う。その方法として、(1)スピン-格子緩和時間には分布があり、その決まった多くの成分の相対割合が異なるとして解析する方法(分布による解析)、(2)数個の成分数を仮定し、各成分のスピン-格子緩和時間の値とその相対量を変数とする方法(ヒストグラムによる解析)の2つがある。図5、6には、得られたスペクトルについて、上述の2つの方法を用いた場合の解析結果を示した。2つの方法での結果はよい一致を示している。以下に実施例をもって詳細に説明する。

【0022】

【実施例】メルトフローインディックスが4、Mw/Mnが6のアイソタクティックポリプロピレンに表1に示した添加剤をそれぞれ添加し、幅300mmで厚さ50 $\mu$ mのキャストフィルムをTダイで成膜し、次いでこのキャストフィルムを三段熱ロール延伸方式で一段目、100℃で2.5倍延伸、二段目、120℃で2倍延伸、三段目、135℃で1.3倍延伸を連続的に行い、その後針電極によりプラス15kVの直流高電圧を印加しつつ針ロールでフィルムを割り、スプリット繊維を得た。次にこのスプリット繊維を75mmにカットした後、カードに供給しカーディング加工して、ニードルパンチ加工を施してエレクトレットフィルターの実施例1~4を作製した。

【0023】

【比較例】比較のため、実施例1と同じ添加物組成のポリプロピレンを実施例1と同様に成膜し、次いで、この

キャストフィルムを一軸延伸方式で110℃で7倍熱延伸後、ただちに実施例1と同一条件で荷電、スプリット、不織布化によりエレクトレットフィルターの比較例1を作製した。また添加剤組成が表1の比較例2については添加量を本発明で例示した範囲より少なくし、実施例1と全く同様に成膜から三段熱延伸、荷電、スプリット、不織布化によりエレクトレットフィルターを作製した。表1にポリプロピレンの添加剤組成を示し、表2にそれぞれのエレクトレットフィルターの測定結果をまとめた。表2の結果から、実施例の中間相成分量は比較例に比べて大きく20%以上を示し、緩和時間 $T_1$ も約3秒以上の値を示した、エレクトレットフィルターの濾過性能を見ると実施例の粒子除去効率は比較例に比べて十\*

\*分高く、電荷保持率に関しても越えている。目付、圧力損失を繊維幅の分布が実施例、比較例共に大差ないことから、この濾過性能の原因は中間相成分量と緩和時間 $T_1$ の大なる効果と考えられる。

【0024】

【発明の効果】本発明は、上述のごとく分子運動性の小さな中間相を有することで、エレクトレット化後の初期および長期の粒子除去効率が高く、電荷保持性に優れたポリオレフィン系スプリット繊維からなるエレクトレットフィルターを提供する。

【0025】

【表1】

		添加剤(wt%)				
		A	B	C	D	E
実施例	1	0	0.5	0.05	0.2	0.1
	2	0	0.1	0.05	0.2	0.5
	3	0.05	0.5	0.05	0.2	0.1
	4	0.1	0.5	0.05	0.2	0.1
比較例	1	0	0.5	0.05	0.2	0.1
	2	0	0.05	0.05	0.1	0.05

A: リン酸2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ナトリウム

B: ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

C: 2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール

D: ステアリン酸アルミニウム

E: 2-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゼンゾトリアゾール

【0026】

【表2】

	中間相成分量 (g)	T1 (sec)	熱延伸フィルムの表面電位 (V <sub>olt</sub> )	粒子除去効率 (%)	圧力損失 (mmAq)	電荷保持率 (%)	目付 (g/m <sup>2</sup> )	繊維幅分布 (%)			
								<20 μm	20~40 μm	>40 μm	
実施例	1	7.5	730	98.9	0.6	98	98	26	18	56	
	2	7.6	760	98.5	0.6	98	107	25	15	60	
	3	7.2	820	98.0	0.6	98	102	27	17	56	
	4	8.1	840	98.8	0.6	99	100	28	18	54	
比較例	1	5.5	460	91.4	0.6	81	110	28	15	57	
	2	6.3	500	92.5	0.6	85	105	28	14	60	

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1はエレクトレットフィルターの粒子除去効率の測定方法を示す概略図である。

## 【符号の説明】

1：ダクト

(7)

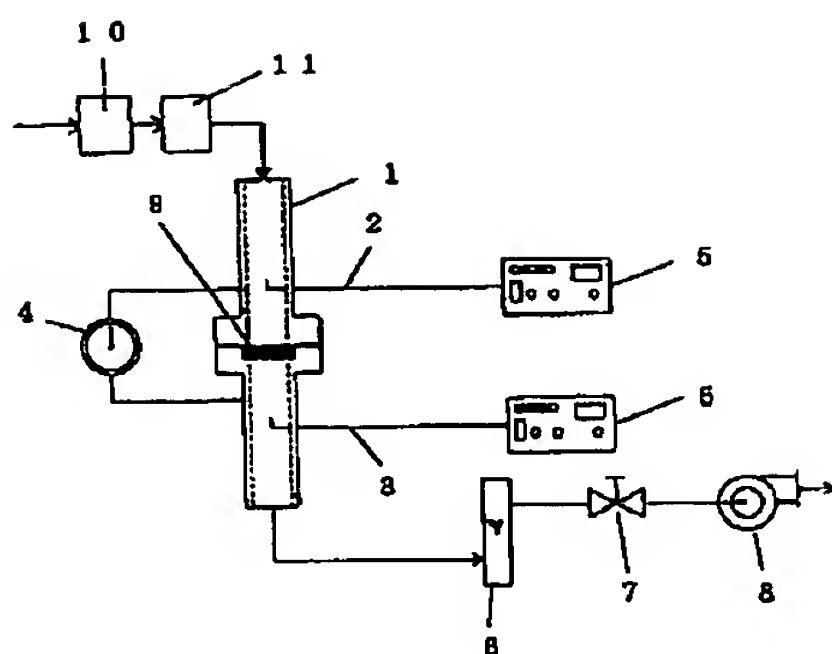
特開平6-17307

12

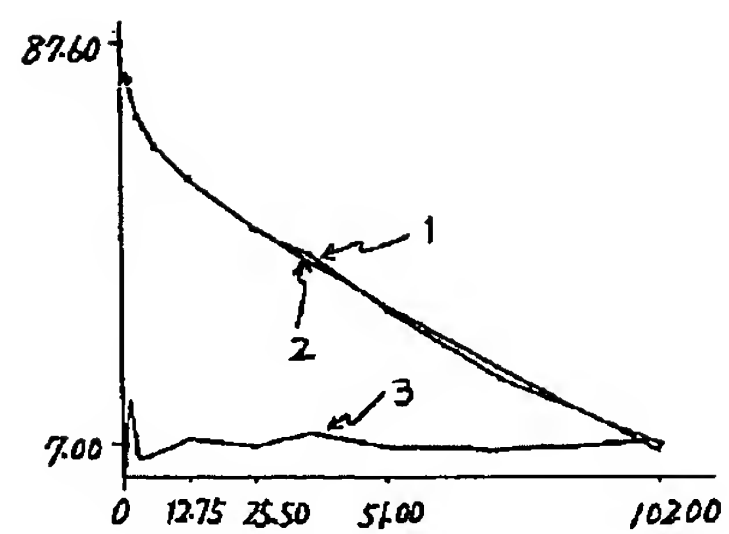
- 2：上流側サンプリング管  
 3：下流側サンプリング管  
 4：差圧計  
 5：レーザーパーティクルカウンター  
 6：流量計  
 7：バルブ  
 8：ブローア  
 9：エレクトレット繊維フィルター  
 10：NaCl粒子発生装置  
 11：アメリカウム中和器
- 【図2】図2(A, B)は待ち時間を変化させて測定したポリプロピレン繊維の固体高分解能<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの一例である。図において縦軸はピーク強度、横軸はケミカルシフトを示している。  
 A：CH<sub>2</sub>  
 B：CH  
 C：CH<sub>3</sub>  
 1：待ち時間0.04秒  
 2：待ち時間0.1秒  
 3：待ち時間0.2秒  
 4：待ち時間0.4秒  
 5：待ち時間0.8秒  
 6：待ち時間1.6秒  
 7：待ち時間3.2秒  
 8：待ち時間6.4秒  
 9：待ち時間12.8秒  
 10：待ち時間25.6秒  
 11：待ち時間51.2秒  
 12：待ち時間102.4秒  
 13：待ち時間204.8秒  
 14：待ち時間409.6秒
- イ：積分曲線  
 ロ：積分曲線から求めた積分強度で一对の数値のうち、左側の値はピークAの、右側の数値はピークBプラスピークCの積分強度を示す。
- 【図3】図3は図2-Bのスペクトルより得られた緩和曲線である。縦軸はCH<sub>2</sub>の積分強度、横軸は待ち時間(秒)を示している。  
 1：測定データ  
 2：最適化による解析結果(分布による解析)  
 3：2と3の誤差
- 【図4】図4は図2(A, B)のスペクトルを分布による解析法により求めた相構造の解析の結果(各成分のベースラインからベースラインの積分値の合計は1、横軸はスピン-格子緩和時間(秒))を示している。
- 【図5】図5は図2(A, B)のスペクトルをヒストグラム解析により求めた相構造の解析結果を示しており、縦軸は各成分の相対量(合計すると1となる)を示し、横軸はスピン-格子緩和時間(秒)を示す。



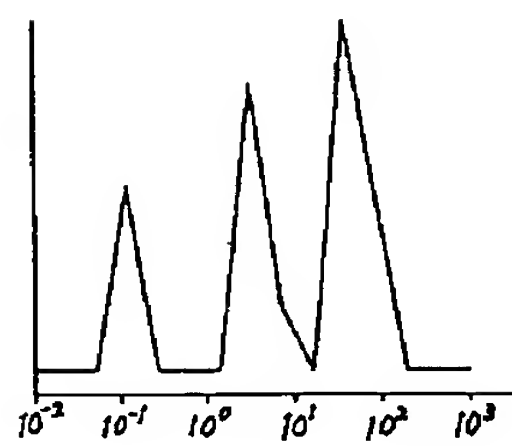
【図1】



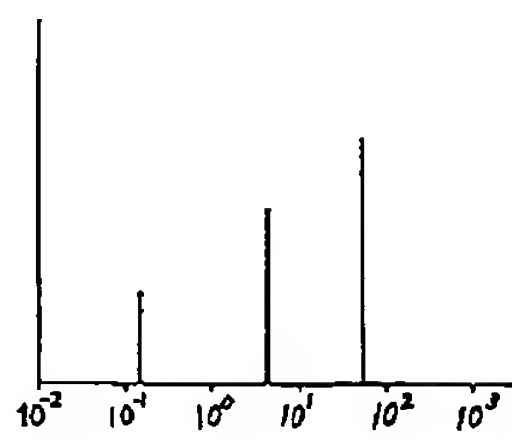
【図3】



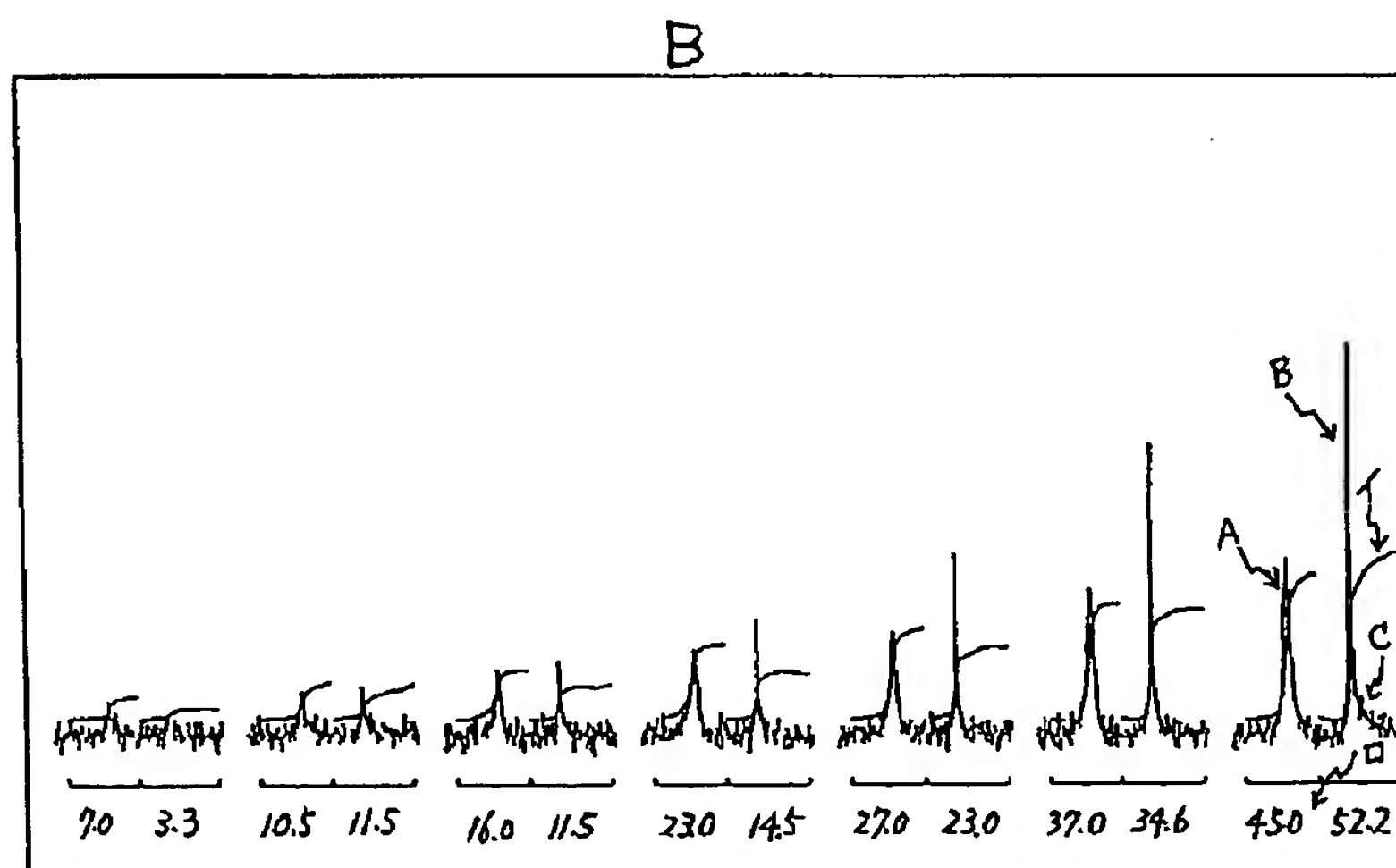
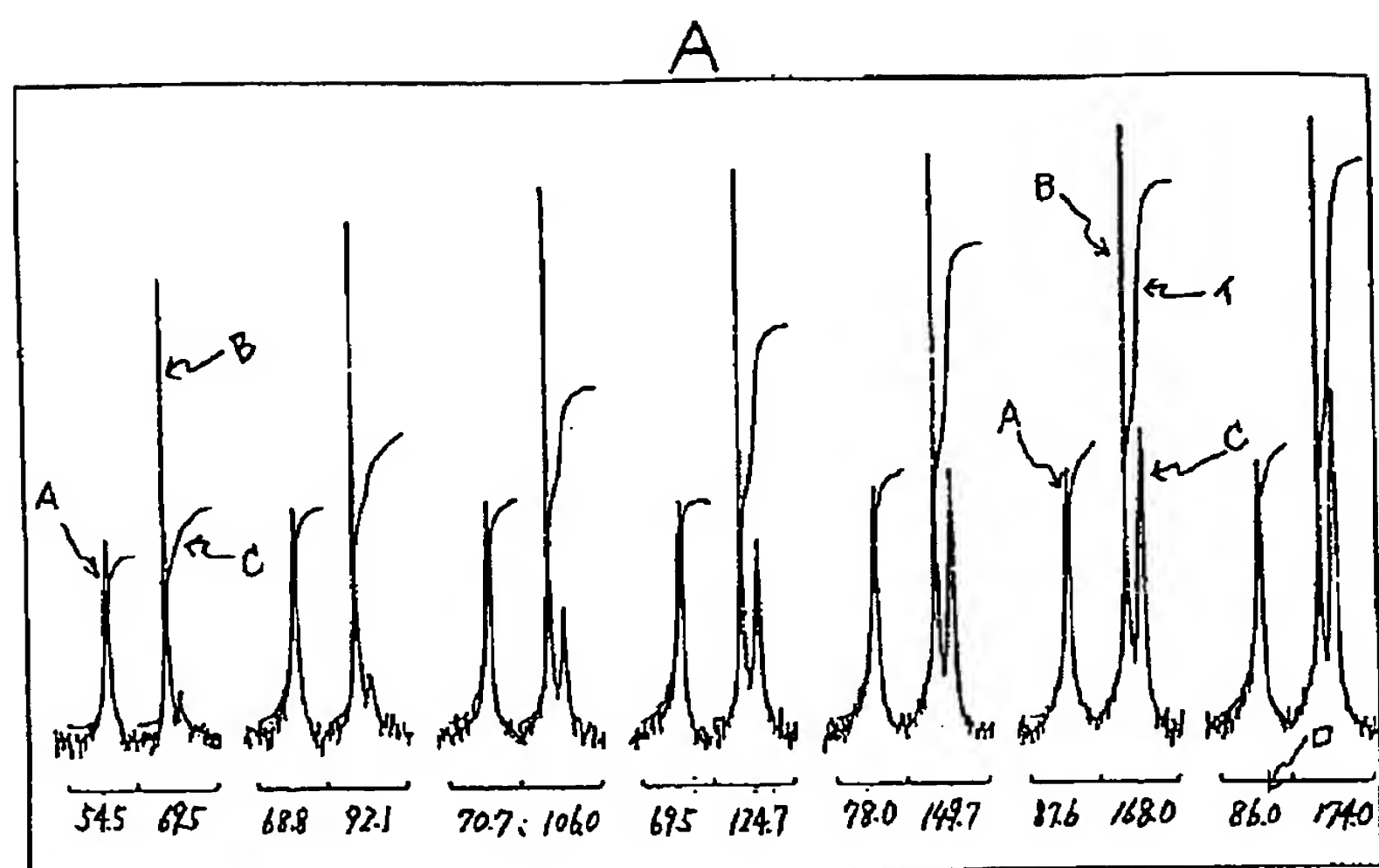
【図4】



【図5】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
H01G 7/02

識別記号 片内整理番号  
A 8019-5E

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第5区分  
 【発行日】平成11年(1999)9月7日

【公開番号】特開平6-17307  
 【公開日】平成6年(1994)1月25日  
 【年通号数】公開特許公報6-174  
 【出願番号】特願平4-169081  
 【国際特許分類第6版】

D01F 6/04

B01D 39/00

39/14

D06M 10/00

H01G 7/02

【F I】

D01F 6/04 E

B01D 39/00 A

39/14 E

D06M 10/00

H01G 7/02 A

D06M 10/00 L

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来技術】高い表面電荷密度を有するポリオレフィン(例えばポリプロピレン)エレクトレットは、特開昭63-151326号公報、特開平1-287914号公報では分子量分布の小さなポリプロピレンに安定剤を添加する方法が提案されている。これらはいずれも長時間にわたり電荷を安定に保持することを特徴としたエレクトレット材料とされているが、エレクトレットフィルタとして使用する場合には、初期の粒子除去効率が低いとか、耐熱性が不十分という点で必ずしも満足するものではなかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】エレクトレットにおける電荷保持性がポリマーの分子運動性に関するものと考え、鋭意検討した結果、ポリプロピレンの分子運動性の大きさを固体高分解能パルス法<sup>13</sup>C-NMRにおけるC

H<sub>1</sub>基炭素核のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)によって規定すると、従来品にあっては極めて小さい緩和時間が観測され、分子運動性の大きな相構造を有し、従って室温以上の温度でエレクトレットの電荷保持性が悪く、初期と長期にわたって粒子除去効率が低いという問題が判った。本発明はかかる問題を解決した、つまりポリオレフィンの分子運動性をおさえた相構造を有する電荷保持性の優れたエレクトレット化ポリオレフィン系スプリット繊維及びエレクトレットフィルターを提供せんとするものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明者らは、各種のポリオレフィン材料について固体高分解能パルス法<sup>13</sup>C-NMRによる相構造解析を行った結果、スピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)の分布をとると、いずれの材料においても0.5秒未満のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)を有する成分相と、0.5~10秒のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)を有する成分相、および10秒以上のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)を有する成分相の3成分相に分けられることが判った。そして、0.5秒未満のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)を有する成分相がランダムなコンフォメーションをとる非晶相であり、10秒以上のスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)を有する成分相が規則正しいコンフォメーション

ンをとる結晶相であることはすでに知られていたが、0.5～10秒のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相が非晶相と結晶相とは異なる凝集状態を持つ相として存在し、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が大きくなる程、またその成分相の量が大きくなる程、ポリオレフィンエレクトレットの電荷保持性が優れるということを見出したのである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明において、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が成分相中(該緩和時間が0.1秒以上の総成分相中)に少なくとも20%含まれてなることが重要であり、この量が20%未満であると初期のエレクトレット化効率が低くエレクトレット化後の電荷保持性が好ましくないのである。加えて、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が10秒より近い方が優れた電荷保持性のエレクトレットとなるのである。本発明者らはスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が0.5秒から10秒である成分相を、非晶相と結晶相の中間に存在する相ということから中間相と記す。本発明において、この中間相がエレクトレットの電荷保持性にどのような機構で関与しているか、今のところ明確に判っていない。加えてエレクトレットの表面電荷密度の値が $1\text{ cm}^2$ あたり+1ナノクーロンのオーダーであることから、かかる電荷のトラップサイトの密度では高精度にそのトラップサイトの構造を解明することも容易ではない。かかる相構造を有するエレクトレットを得るためには、次に例示する樹脂改質剤、抗酸化剤、重金属不活性剤、光安定剤や滑剤などの添加剤を1種または数種混合し、その総添加量が0.5～5%のポリオレフィン樹脂をTダイ法やインフレーション法で成膜してキャストフィルムを作製し、次いで多段熱延伸をすることによって達成される。本発明において多段熱延伸とは二段、より好ましくは三段以上であり、延伸倍率はキャストフィルムの複屈折率の大きさにより異なるが6～10倍が好ましい範囲である。これらの条件で熱延伸を行うと、添加された添加物の周辺に生じると推定される中間相が高度に配向した分子鎖に囲まれることによって緩和時間の大きい安定な中間相として存在することになると推測される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明におけるポリプロピレンに添加する添加剤は、その融点が $100^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $1$

$20^\circ\text{C}$ 以上であることが重要である。いかなる理由で添加剤の融点がポリプロピレンの中間相の形成に寄与しているかは定かでない。しかし、ポリプロピレンの熔融状態からの結晶化過程を考えると、たとえば示差熱分析器で測定される結晶化開始温度はおおよそ $120^\circ\text{C}$ あたりにあるが、熔融状態からの冷却速度がより速いとポリプロピレンの溶融体の過冷却度も増すことになり、結晶化開始温度は $120^\circ\text{C}$ より一層下がるだろう。 $100^\circ\text{C}$ 以上の融点を有する添加剤のみポリプロピレンの中間相の形成に作用するという事は、ポリプロピレンの結晶化が開始する前に添加剤の分子運動が固定化されていることが重要であると考えられる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(各種測定法)エレクトレットフィルターの粒子除去効率は、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のNaCl粒子を用いてフィルター通過風速 $5.3\text{ cm/秒}$ において、フィルターの上、下流側の粒子濃度をそれぞれレーザーパーティクルカウンター(リオン製、KC-14)で測定し、上流側の粒子濃度から下流側の粒子濃度を減じた値を上流側の粒子濃度で除した値の百分率で示した。エレクトレットフィルターの圧力損失はフィルターの上、下流の圧損差をマノスターゲージで測定した。図1に粒子除去効率測定用の装置を示す。エレクトレット化された一軸熱延伸フィルムの表面電位は表面電位計(川口電気製、S-01)で $8\text{ cm}^2$ の面積にわたって表面電位分布を測定し、その値を算術平均して求めた。エレクトレットフィルターの繊維幅は光学顕微鏡により任意に選んだ100本のスプリット繊維の幅を測定し、その本数から求めた。エレクトレットフィルターの表面電荷密度は、粒子除去効率の値より次の原理によって推算することができる。エレクトレット繊維フィルターの場合、粒子の支配的捕集機構は静電気力であり、したがってフィルターの粒子除去効率は次式で近似される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【数7】

$$\exp(K \times \eta_i) = N_0 \times \exp(K \times \eta_{i,0}) + \sum_{i=1}^n (N_i \times \exp(K \times \eta_{i,1}))$$

$\eta_{ci}$ :  $i$  個の電荷を持つ帯電粒子に対して働くクーロン

に寄因する単繊維捕集効率

$N_i$ :  $i$  個の電荷を持つ帯電粒子の分率

実測されたフィルターの粒子除去効率と数2～6を用いて、数7の左辺と右辺が等しくなるような表面電荷密度  $\rho$  をコンピュータ処理により求めることによって、そのフィルターを構成する繊維の表面電荷密度を推算することができる。電荷保持性の評価は、エレクトレット化1日後の粒子除去効率 ( $E_0$ ) より推算した表面電荷密度 ( $\rho_0$ ) に対する、40℃で24時間熱処理後の粒子除去効率 ( $E_1$ ) より推算した表面電荷密度 ( $\rho_1$ ) から、次式を用いて計算した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【数8】

$$\text{電荷保持率 (\%)} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \times 100$$

固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定は、バリアン社XL-300 ( $^{13}\text{C}$ ; 75.5 MHz)を用い、CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) 法により行った。スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定にはTorchiaの開発したパルス系列を用いた。このパルス系列は2つの部分からなり、第一系列ではCPで得られた $^{13}\text{C}$ 磁化を+Z方向に倒して適当な待ち時間を設定し、その後の緩和を観測する。第二系列ではその磁化を-Z方向に倒して以下同様の観測をする。したがって得られるスペクトルは両系列で得られた差としてあらわれる。上述の待ち時間を何段階か変化させると、その待ち時間に対応したスペクトルが得られる。図2、3にはこのように待ち時間を変化させて測定したスペクトルの一例を示した。これらのスペクトルにおける $\text{CH}_2$ 基の積分強度を待ち時間に対してプロットすると図4のような緩和曲線が得られる。観測に供した試料が種々のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) を有する  $n$  個の相成分から構成されている多成分系ならば、緩和曲線は次式で示される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【比較例】比較のため、実施例1と同じ添加物組成のポリプロピレンを実施例1と同様に成膜し、次いで、この

キャストフィルムを一軸延伸方式で110℃で7倍熱延伸後、ただちに実施例1と同一条件で荷電、スプリット、不織布化によりエレクトレットフィルターの比較例1を作製した。また添加剤組成が表1の比較例2については添加量を本発明で例示した範囲より少なくし、実施例1と全く同様に成膜から三段熱延伸、荷電、スプリット、不織布化によりエレクトレットフィルターを作製した。表1にポリプロピレンの添加剤組成を示し、表2にそれぞれのエレクトレットフィルターの測定結果をまとめた。表2の結果から、実施例の中間相成分量は比較例に比べて大きく20%以上を示し、その $T_1$ も7～8秒と比較例よりも大きい緩和時間を示した。エレクトレットフィルターの濾過性能を見ると実施例の粒子除去効率は比較例に比べて十分高く、電荷保持率も比較例を超える値となっている。目付、圧力損失と繊維幅の分布が実施例、比較例共に大差ないことから、この濾過性能の原因は中間相成分量と中間層の緩和時間 $T_1$ の大なる効果と考えられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

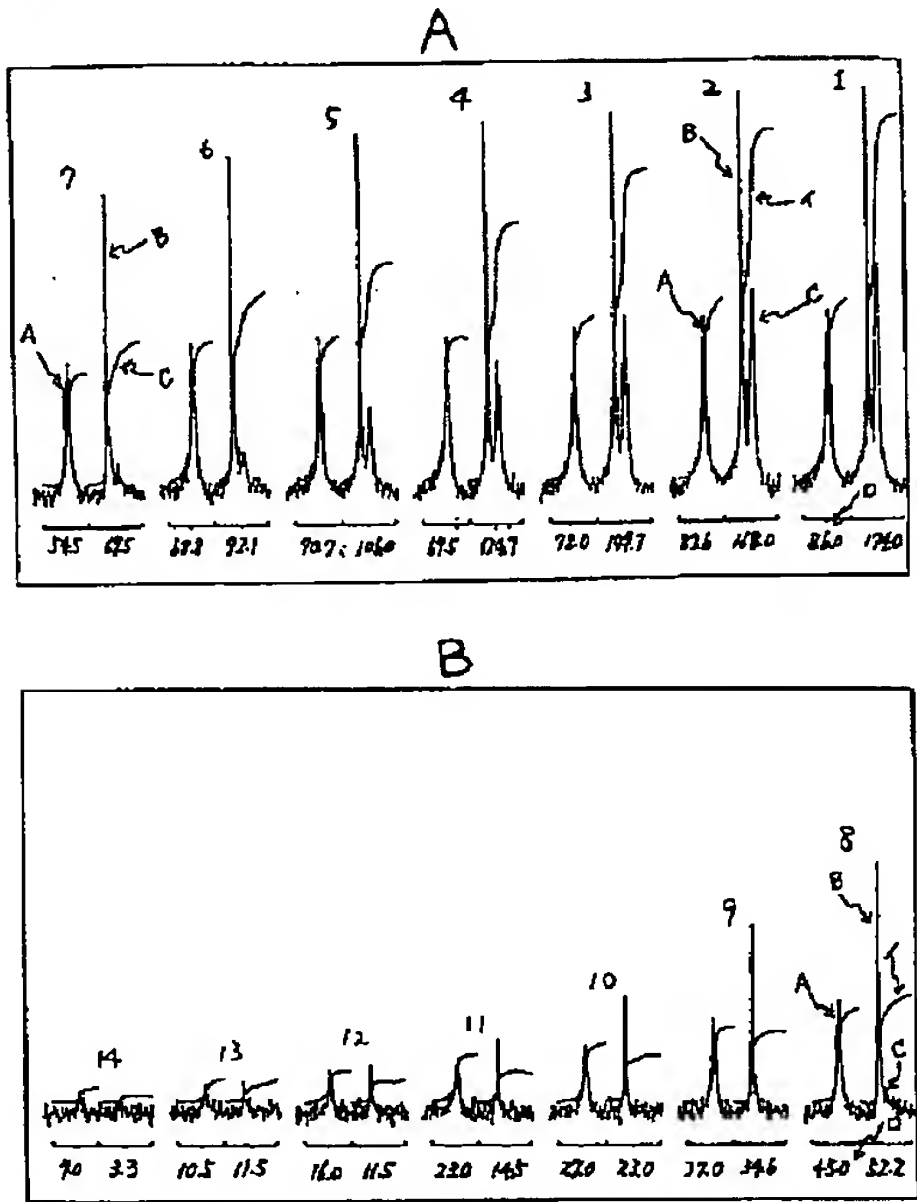
【0026】

【表2】



		中間相成分量(%)	中間相T1(sec)	熱延伸フィルムの表面電位(Volt)	粒子除去効率(%)	圧力損失(mmAq)	電荷保持率(%)	目付(g/m <sup>2</sup> )	繊維幅分布(%)		
									<20μm	20~40μm	>40μm
実施例	1	23	7.5	730	96.9	0.6	96	86	26	18	56
	2	22	7.6	760	98.5	0.8	98	107	25	15	60
	3	28	7.2	820	98.0	0.6	98	102	27	17	56
	4	25	8.1	840	98.8	0.6	99	100	28	18	54
比較例	1	17	5.5	480	91.4	0.6	81	110	28	15	57
	2	18	6.3	500	92.5	0.6	85	105	26	14	60

\*【手続補正11】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】図3  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図3】 図3は図2のスペクトルより得られた緩和曲線である。縦軸はCH<sub>2</sub>基の積分強度、横軸は待ち時間(秒)を示している。  
1：測定データ  
2：最適化による解析結果(分布による解析)  
3：2と3の誤差  
【手続補正12】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図2  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図2】



\*

【手続補正書】  
【提出日】平成11年3月24日  
【手続補正2】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】発明の名称  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【発明の名称】 エレクトレット化ポリプロピレン系ス

ブリット繊維  
【手続補正3】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】請求項1  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【請求項1】 エレクトレット化ポリプロピレン系ス

リット繊維であって、該ポリプロピレン系スプリット繊維が、固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が、全成分相中に少なくとも20%含まれてなる相構造を有することを特徴とするエレクトレット化ポリプロピレン系スプリット繊維。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クリーンルーム用フィルター、ビル空調用フィルター、掃除機用フィルター、空気清浄機用フィルター、エアコン用フィルター、OA機器用フィルターなどに用いることのできる電荷保持性に優れたエレクトレット化ポリプロピレン系スプリット繊維に関する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】エレクトレットにおける電荷保持性がポリマーの分子運動性に関するものと考え、鋭意検討した結果、ポリプロピレンの分子運動性の大きさを固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRにおける $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )によって規定すると、従来品にあっては極めて小さい緩和時間が観測され、分子運動性の大きな相構造を有し、従って室温以上の温度でエレクトレットの電荷保持性が悪く、初期と長期にわたって粒子除去効率が低いという問題が判った。本発明はかかる問題を解決した、つまりポリプロピレンの分子運動性をおさえた相構造を有する電荷保持性の優れたエレクトレット化ポリプロピレン系スプリット繊維及びエレクトレットフィルターを提供せんとするものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が全成分相中に少なくとも20%含まれてなる相構造を有するポリプロピレン系スプリット繊維をエレクトレット化して得られるエレクトレット化ポリプロピレン系ス

プリット繊維に関する。本発明におけるパルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRにおける $\text{CH}_2$ 基炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定とは、ポリマー固体の一定磁場中で電磁波をかけた状態から、次にそれを取り除いた後のボルツマン平衡状態にもどろうとする時の磁化された成分の緩和現象から、微細構造におけるポリマーの分子運動性を調べるための相構造分析手段である。この分析手段によると、炭素核のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が大きい程、ポリマーの分子運動性は小さく、反対にスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が小さい程、ポリマーの分子運動性は大きいのである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明者らは、各種のポリオレフィン材料について固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRによる相構造解析を行った結果、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の分布をとると、いずれの材料においても0.5秒未満のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相と、0.5~10秒のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相、および10秒以上のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相の3成分相に分けられることが判った。そして、0.5秒未満のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相がランダムなコンフォメーションをとる非晶相であり、10秒以上のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相が規則正しいコンフォメーションをとる結晶相であることはすでに知られていたが、0.5~10秒のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有する成分相が非晶相と結晶相とは異なる凝集状態を持つ相として存在し、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が大きくなる程、またその成分相の量が大きくなる程、ポリオレフィンエレクトレット(特に、ポリプロピレンエレクトレット)の電荷保持性が優れるということを見出したのである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明において、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )が1秒から10秒である成分相が成分相中(該緩和時間が0.1秒以上の総成分相中)に少なくとも20%含まれてなることが重要であり、この量が20%未満であると初期のエレクトレット化効率が低くエレクトレット化後の電荷保持性が好ましくないのである。加えて、この成分相のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )が10秒より近い方が優れた電荷保持性のエレクトレットとなるのである。本発明者らはスピン-格子緩和時間

( $T_1$ ) が0.5秒から10秒である成分相を、非晶相と結晶相の中間に存在する相ということから中間相と記す。本発明において、この中間相がエレクトレットの電荷保持性にどのような機構で関与しているか、今のところ明確に判っていない。加えてエレクトレットの表面電荷密度の値が $1\text{ cm}^2$  あたり+1ナノクーロンのオーダーであることから、かかる電荷のトラップサイトの密度では高精度にそのトラップサイトの構造を解明することも容易ではない。かかる相構造を有するエレクトレットを得るためには、次に例示する樹脂改質剤、抗酸化剤、重金属不活性剤、光安定剤や滑剤などの添加剤を1種または数種混合し、その総添加量が0.5~5%のポリプロピレン樹脂をTダイ法やインフレーション法で成膜してキャストフィルムを作製し、次いで多段熱延伸をすることによって達成される。本発明において多段熱延伸とは二段、より好ましくは三段以上であり、延伸倍率はキャストフィルムの複屈折率の大きさにより異なるが6~10倍が好ましい範囲である。これらの条件で熱延伸を行うと、添加された添加物の周辺に生じると推定される中間相が高度に配向した分子鎖に囲まれることによって緩和時間の大きい安定な中間相として存在することになると推測される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明において多段熱延伸の方法には、速度差をつけた熱ロール間での延伸、速度差をつけた熱ロール間での熱板上加熱延伸、レーザーや遠赤外線加熱による延伸、熱板エッジでの熱延伸、加熱ピンでの熱延伸等があり、これらの単一あるいは複合により、連続的に多段に熱延伸する手段が挙げられる。本発明における多段熱延伸の熱ロール、熱板、加熱ピン等の表面は鏡面、粗面いずれでも構わないが、フィルムのスプリット性を向上させるには粗面が好ましい。本発明においてスプリット繊維とは一軸熱延伸フィルムを延伸方向に微細に割った繊維であり、連続繊維であっても不連続繊維であっても構わない。またスプリット繊維の巾は数 $\mu\text{m}$ から数100 $\mu\text{m}$ であり、その分布は特に限定するものではないが、好ましい範囲を例示すると20 $\mu\text{m}$ 未満の繊維が20%以上、20~40 $\mu\text{m}$ 未満の繊維が30%以下、40 $\mu\text{m}$ 以上の繊維が30%以上が挙げられる。ここで20 $\mu\text{m}$ 未満の細い繊維と40 $\mu\text{m}$ 以上の太い繊維の含有率が特に重要である。本発明において、ポリプロピレンの繊維をエレクトレット化する方法は、ポリプロピレ

ンの繊維の成型前でも後でもいずれでもよく、具体的なエレクトレット化の方法にはコロナ放電による荷電、電子線照射による荷電、高電界下での荷電などが挙げられる。本発明においてスプリット繊維をつくる方法としてはヤスリ、針、刃を植え込んだロールを高速度で回転させ、一軸熱延伸フィルムを傷つけ、あるいは切り目を入れ微細に割る手法が挙げられる。本発明において得られるエレクトレット化ポリプロピレン系スプリット繊維はカーディング加工による不織布状にシート化され、次いでニードルパンチ加工あるいは熱エンボスカレンダー加工によってエレクトレットフィルターとなる。本発明のエレクトレットフィルターは単一材として用いることができるが、必要によってはネット、不織布、織布などと貼り合わせて用いることもできる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【数8】

$$\text{電荷保持率 (\%)} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \times 100$$

固体高分解能パルス法 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定は、バリアン社XL-300 ( $^{13}\text{C}$ ; 75.5MHz)を用い、CP/MAS (Cross Polarization/Magic Angle Spinning) 法により室温下で行った。スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定にはTorchiaの開発したパルス系列を用いた。このパルス系列は2つの部分からなり、第一系列ではCPで得られた $^{13}\text{C}$ 磁化を+Z方向に倒して適当な待ち時間を設定し、その後の緩和を観測する。第二系列ではその磁化を-Z方向に倒して以下同様の観測をする。したがって得られるスペクトルは両系列で得られた差としてあらわれる。上述の待ち時間を何段階か変化させると、その待ち時間に対応したスペクトルが得られる。図2、3にはこのように待ち時間を変化させて測定したスペクトルの一例を示した。これらのスペクトルにおけるCH<sub>2</sub>基の積分強度を待ち時間に対してプロットすると図4のような緩和曲線が得られる。観測に供した試料が種々のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )を有するn個の相成分から構成されている多成分系ならば、緩和曲線は次式で示される。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【発明の効果】本発明は、上述のごとく分子運動性の小さな中間相を有することで、エレクトレット化後の初期

および長期の粒子除去効率が高く、電荷保持性に優れたポリプロピレン系スプリット繊維からなるエレクトレットフィルターを提供する。